UNIVERSITÉ DE NANCY
Année 1923-1924

FACULTÉ DE PHARMACIE
N° 79

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

DE

Dosage de l'Acide Sulfurique combiné

A L'ÉTAT DE

SULFATE DE BENZIDINE

THÈSE

POUR

l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université

(MENTION PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 19 novembre 1923

PAR

Casimir MONIKOWSKI

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE MOSCOU

Né à Calwarja, le 1er mai 1890

Examinateurs de la Thèse { MM. FAVREL, *Président*
KOSKOWSKI } *Juges*
PASTUREAU }

NANCY
IMPRIMERIE CAMILLE ANDRÉ
1, Boulevard d'Alsace-Lorraine

1923

UNIVERSITÉ DE NANCY
Année 1923-1924

FACULTÉ DE PHARMACIE
N° 79

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

DE

Dosage de l'Acide Sulfurique combiné

A L'ÉTAT DE

SULFATE DE BENZIDINE

THÈSE

POUR

l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université

(MENTION PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 19 novembre 1923

PAR

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Casimir MONIKOWSKI

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE MOSCOU

Né à Calwarja, le 1er mai 1890

Examinateurs de la Thèse { MM. FAVREL, *Président*
KOSKOWSKI } *Juges*
PASTUREAU }

NANCY
IMPRIMERIE CAMILLE ANDRE
1, Boulevard d'Alsace-Lorraine

1923

Doyen : M. BRUNTZ, ✻, ✻, I ✪, ✪.
Assesseur : M. PASTUREAU, ✻, ✪.

PROFESSEURS :

MM.	FAVREL, ✻, I ✪	Chimie organique.
	GRÉLOT, ✻, I ✪, ✪ ...	Pharmacie galénique.
	BRUNTZ, ✻, ✻, I ✪, ✪, ✻ ✻	Matière médicale.
	DOURIS, ✪, ✪, ✻.....	Toxicologie et Analyse chimique.
	PASTUREAU, ✻, ✪	Pharmacie chimique.
	SEYOT, ✻, ✻, ✪	Histoire naturelle.
	LASSEUR, ✪, ✪	Microbiologie.

AGRÉGÉ LIBRE :

M.	GIRARDET, I ✪	Chimie et Toxicologie.

CHARGÉS DE COURS :

MM.	FAVREL, ✻, I ✪	Chimie minérale et Minéralogie.
	GRÉLOT, ✻, I ✪, ✪ ...	Hydrologie.
	BRUNTZ, ✻, ✻, I ✪, ✪, ✻ ✻	Zoologie.
	DOURIS, ✪, ✪, ✻.....	Chimie biologique.
	PILLOT, I ✪	Physique.
	BUSQUET, I ✪	Pharmacodynamie.
	VERNIER, I ✪	Hygiène.
	RENARD, I ✪	Législation et Déontologie.

CHEFS DE TRAVAUX :

MM.	CORDEBARD, ✪, ✻	Toxicologie, Chimie, Analyse chimique.
	PILLOT, I ✪, chargé d. trav.	Physique.
	MANGENOT	Micrographie.
	VERNIER, I ✪	Microbiologie et Parasitologie.
	GILLOT, ✪, ✪	Pharmacie.

SECRÉTARIAT :

MM.	BERTRAND, I ✪.	Secrétaire.
	F. LAMBERT DES CILLEULS, ✻, ✻, I ✪	Secrétaire honoraire.
	ROVEL, I ✪.	Secrétaire en disponibilité.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les improuver.

La généreuse idée de la création à Nancy d'un centre intellectuel franco-polonais m'autorise à dédier ce petit travail, humble témoignage de la reconnaissance polonaise,

A LA VILLE DE NANCY

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

DE

Dosage de l'acide sulfurique combiné

A L'ÉTAT DE

SULFATE DE BENZIDINE

PLAN ADOPTÉ

	Pages
Avant-propos	7–8
PREMIÈRE PARTIE	
Aperçu des méthodes volumétriques de dosage des sulfates	9–14
La benzidine et historique de la méthode à la benzidine	14–20
DEUXIÈME PARTIE	
La benzidine	21–22
Le dichlorhydrate de benzidine	22–28
Le sulfate de benzidine	28–34
L'influence du dichlorhydrate sur la solubilité de sulfate de benzidine	34–37
Le titrage et le choix des indicateurs	38–42
TROISIÈME PARTIE	
L'essai préliminaire du dosage des sulfates par la méthode à la benzidine et les conclusions	43–51
La méthode finalement établie	52
Le dosage direct	53-54

Le dosage indirect 54-56
L'application (tableau) 56-59
Dosage des sulfates dans :
les eaux minérales 60-62
l'urine 62-68
le vin 68-70
Conclusions 71-72

AVANT-PROPOS

C'est l'admiration, l'estime profonde pour les célèbres chimistes français qui m'ont incité à venir terminer mes études en France. C'est le pays qui peut être nommé « le berceau de la chimie ».

L'Histoire de la Chimie comprend tant de noms français ! A titre de pharmacien, je n'oublierai jamais que la chimie est née de la pharmacie.

C'est la Pharmacie qui a élevé la Chimie, elle l'a guidée, elle a donné les bases de cette science, mais aujourd'hui l'importance et les applications de la chimie ont franchi les cadres de la pharmacie officinale.

Les liens qui unissent la pharmacie actuelle et la chimie générale sont tellement resserrés qu'un pharmacien est forcément en même temps aussi un chimiste.

Le docteur Ernst von Meier, dans son « Histoire de la Chimie » dit : « Dans le domaine de la chimie analytique, « un pharmacien poursuit le même but qu'un chimiste. Dans « la vérification des drogues et des produits pharmaceuti- « ques, dans les analyses alimentaires, enfin dans les recher- « ches toxicologiques judiciaires, il est obligé d'avoir une « connaissance parfaite des méthodes analytiques (1) ».

(1) Ernst von Meier. — *L'Histoire de la Chimie*, trad. russe par Rosental, ed. Erickson, Petersbourg, 1899, p. 454.

Cette réflexion m'a incité à entreprendre ce travail, des avis éclairés de Monsieur le Professeur Favrel, sa haute direction, m'ont permis de réaliser la tâche entreprise.

Dans sa mission sociale, ce savant éminent encourage et dirige les pharmaciens vers la chimie pratique. Il m'est particulièrement agréable de pouvoir exprimer ici mon hommage respectueux, ma reconnaissance profonde pour le bienveillant intérêt qu'il m'a constamment témoigné.

La haute protection de Monsieur Bruntz, le Doyen de la Faculté de Pharmacie de Nancy, m'a donné l'accès et m'a ainsi permis la réalisation de mon travail dans les laboratoires de la Faculté de Pharmacie de Nancy.

Comme Polonais, j'ai trouvé de nombreuses marques de sympathie et de bienveillance de la part de tous les amis de la Pologne et ils sont nombreux à Nancy.

Ma gratitude profonde est acquise à Monsieur Bruntz, le Doyen de la Faculté de Pharmacie, et à Monsieur Jouvenet, le Proviseur du Lycée Poincaré de Nancy.

Enfin, il m'est particulièrement agréable d'adresser mes vifs remerciements et l'expression de ma reconnaissance à Monsieur le Recteur et aux membres du Conseil de l'Université qui m'ont attribué une bourse d'étude créée par la Ville de Nancy.

PREMIÈRE PARTIE

APERÇU DES MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES DE DOSAGE DES SULFATES

Malgré leur simplicité théorique, les dosages des sulfates par la méthode pondérale barytique doivent être rangés parmis les plus délicats à effectuer, ce qui explique que des nombreux travaux aient été entrepris soit pour en faciliter l'application, soit pour en limiter la durée.

Fresenius dit (1) :

« Le dosage de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de « baryum n'est pas, comme on l'a cru longtemps, une « opération simple et facile : elle demande au contraire « beaucoup de soin et d'attention. Cela tient à plusieurs « causes. D'abord le sulfate de baryte est bien plus soluble « qu'on le croyait dans les dissolutions à acides libres ou « en présence de certains sels; ensuite il entraîne très « facilement avec lui des sels étrangers par eux-mêmes « solubles dans l'eau; enfin, une fois le précipité impur (de « plus si le précipité est impur) il est souvent extrêmement « difficile de le purifier ».

C'est de là que peuvent provenir les erreurs dans ce dosage pondéral susceptible cependant d'une très grande précision. En négligeant les précautions indiquées pour ce dosage, on peut avoir quelques centièmes en plus ou en moins.

(1) Fresenius. — *Analyse chimique quantitative.* Masson éd. Paris, 1879, p. 329.

Aussi on s'est efforcé, depuis longtemps, de substituer à cette méthode des procédés plus rapides et suffisamment précis, qui, tous, sont volumétriques. Ces méthodes sont les suivantes :

I. — Titrage direct des sulfates :

1) Au moyen des sels de plomb.
(Levol, Pappenheim et Schwartz).

2) Par la solution titrée de $BaCl^2$.
(Wildenstein).

3) A l'état de chromate par une solution chlorhydrique de chromate de baryum et dosage du chromate alcalin formé par iodométrie.
(Andrews).

II. — Titrage en retour :

1) A l'état de carbonate de strontium qu'on dose par les procédés alcalimétriques connus.
(Mohr).

2) On titre l'excès de la solution de $BaCl^2$ employée pour précipiter le sulfate :

a) A l'état de carbonate en liqueur neutre au moyen du mélange (carbonate d'ammoniaque + ammoniaque) que l'on évalue alcalimétriquement.

Ce procédé a donné lieu à des variations.

α) Ad. Clemm, qui emploie, outre le chlorure de baryum, un excès de carbonate de soude, évalue le sulfate contenu dans la liqueur par son changement d'alcalinité.

β) E. Bohlig emploie, pour précipiter le sulfate, du bicarbonate de baryum dans une liqueur chargée de gaz carbonique.

γ) Siderski dose l'excès de carbonate de soude par une liqueur titrée de chlorure de baryum, en présence de phtaléine de phénol.

b) Par une liqueur titrée de chromate neutre de potassium (Wildenstein).

Quelles sont les limites de l'application des méthodes indiquées ?

Les méthodes de Levol (1), Pappenheim (2) et Schwartz (3) ne peuvent être employées en présence des chlorures et des sels ammoniacaux (4).

La méthode de Wildenstein (5), qui ne demande que très peu de manipulation — c'est une précipitation directe du sulfate au moyen d'une liqueur titrée de chlorure de baryum — ne paraît pas d'une exactitude suffisante, même en opérant à l'aide de l'appareil imaginé par l'auteur.

La méthode d'Andrews, comme l'a montré Asboth (6), peut donner des erreurs considérables et allant jusqu'à 45 %, qui résultent de la décomposition rapide du réactif chromique ($CrCl^3$). Komarowski (7) a modifié cette méthode. La présence de sels de calcium est nuisible au dosage des sulfates (8) par la même méthode.

---

(1) Gerhardt et Chanzel. *Anal. chim. quant.*, 1875, p. 407. Silva, *Anal. chim.*, 1891, p. 289.
(2) Mohr-Classen, *Tr. d'anal. par la méthode titr.*, 3e éd. fr. par Gauthier Savy, édit., Paris, 1888.
(3) *Zeitschrift. für anal. ch.*, 1863, 2, p. 392.
(4) Fresenius. *Tr. anal. quant.*, p. 327, Savy, éd. Paris 1867.
(5) *Zeitschr. für anal. ch.*, 1862, 1, p. 43.
(6) *Ch. Ztq.*, 1892, p. 922.
(7) *Ch. Ztq.*, 1907, n° 39.
(8) *Zeitschr. für anal. ch.*, 1910, p. 92.

En présence de sels de fer, de nickel et de zinc, cette méthode devient plus compliquée .

Le dosage des sulfates au moyen de chlorure de strontium (Mohr) (1) est basé sur le fait que le sulfate de strontium par une digestion appropriée avec le carbonate de soude, peut être transformé totalement à l'état de carbonate de strontium.

Dans ce cas, le sulfate est précipité par le chlorure de strontium en présence d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium, qui rendent la solubilité du sulfate de strontium insignifiante. Le précipité, après lavage approprié, est bouilli avec du carbonate de soude. Après la digestion complète des sels, on filtre, on lave le précipité à l'eau distillée chaude. On ajoute au précipité de l'acide chlorhydrique titré, on chasse le gaz carbonique et on évalue alcalimétriquement l'excès d'acide chlorhydrique ajouté.

C'est le procédé d'une très longue exécution (la digestion dure 24 heures !)

Mohr indique encore une autre méthode volumétrique (2):

Le sulfate est précipité dans une solution neutre par un excès de chlorure de baryum, l'excès du réactif barytique est précipité à son tour dans la même liqueur, par le carbonate d'ammonium + ammoniaque; le précipité, après lavage à l'eau, est titré par l'acide azotique.

« Cette méthode, rapide à la condition d'opérer en « liqueur neutre, ne peut être employée quand il y a des « phosphates, oxalates, etc. (3) ».

---

(1) Mohr. *Anal. chim.*, Savy éd. Paris, 1875, p. 125.
(2) Fresenius. *Traité d'anal. chim. quant.* Savy, édit., Paris 1867, p. 322.
(3) Gauvin. *Bull. Sc. ph.*, juin 1914, p. 349.

Ad. Clemm (1) donne une méthode plus rapide : il ajoute dans la solution du sulfate bien neutre (teinture de tournesol ou de l'orangé de méthyle) un excès de solution titrée de chlorure de baryum, puis un volume suffisant de solution titrée de carbonate de soude. Le changement du titre alcalin du filtrat correspond au sulfate cherché.

On ne peut appliquer cette technique en présence d'acides dont les sels de baryum sont insolubles ou en présence d'autres bases que les alcalis.

Siderski (2) précipite le sulfate par un excès de chlorure de baryum titré, en ajoutant ensuite le même volume du même titre de la solution de carbonate alcalin; on reçoit le mélange avec un excès de carbonate. Cet excès peut être titré par la liqueur titrée de chlorure de baryum en présence de phtaléine de phénol. Le volume de chlorure de baryum, ajouté en dernier lieu, correspond au sulfate cherché.

La méthode ne peut être employée en présence des acides précipitables par le chlorure de baryum.

Wildenstein (3) emploie une liqueur de chromate de potassium pour le titrage du chlorure de baryum en excès. Le titrage s'effectue en milieu neutre.

Les méthodes de dosage du soufre par le carbonate ont été adaptées à l'urine par Vasteenberghe et Bauzil (4); Cordier (5) l'a modifié en l'appliquant aussi pour l'urine — il a obtenu des résultats satisfaisants.

---

(1) *Zeitschr. für anal. ch.*, 1870, n° 9, p. 122.
(2) *Moniteur scientifique*, 1888, p. 1132.
(3) *Zeitschr, für. anal. chemie*, 1862, I, p. 323.
(4) *Paris Médical*, 19 mai 1917. Dosage volumétrique des sulfates.
(5) CORDIER. *Le soufre urinaire*, thèse (pharmacie), 1917-1918, Paris, p. 30.

L'aperçu des méthodes de dosage des sulfates doit être complété par celles qui comportent l'emploi de la benzidine.

L'étude de ce dosage constitue le sujet de mon travail.

LA BENZIDINE

et

Historique de la méthode à la benzidine

La benzidine a été découverte en 1845 par Zinin. C'est le diparadiaminodiphenyle.

On l'obtient :

1° De l'hydrazobenzol en le traitant à l'ébullition par l'acide chlorhydrique.

Il se produit une isomérisation spécifique dénommée « semidinée » (1).

$$C^6H^5\,Az\,H - Az\,HC^6H^5 \rightleftarrows Az\,H^2C^6H^4 - C^6H^4\,Az\,H^2$$

2° Dans la réduction du diphényle dinitré 4,4 et de l'amino 4 diphényle nitré 4 (2).

$$1°)\quad Az\,O^2C^6H^4 - C^6H^4\,Az\,O^2 + 12\,H = 4\,H^2O + Az\,H^2C^6H^4 - C^6H^4\,Az\,H^2.$$

$$2°)\quad Az\,H^2C^6H^4 - C^6H^4\,Az\,O^2 + 6\,H = 2\,H^2O + Az\,H^2C^6H^4 - C^6H^4\,Az\,H^2.$$

(1) Hollemann. *La chimie organique*, traduct. polonaise Slawinski et Pytasz, éd. Arect Varsovie, 1921, p. 340.

(2) Berthelot et Jungfleisch. *Chimie organique*, Dunod éd. Paris, 1904, t. II, p. 651.

3° En traitant l'azobenzol ou l'azoxybenzol par l'acide sulfureux qui joue le rôle de réducteur (1) (Zinin).

$$1°)\quad C^6H^5\,Az = Az\,C^6H^5 + 4\,H = Az\,H^2C^6H^4 - C^6H^4\,Az\,H^2.$$

$$2°)\quad C^6H^5\,Az - Az\,C^6H^5 + 6\,H = H^2O + Az\,H^2C^6H^4 - C^6H^4\,Az\,H^2.$$

4° En traitant le parabromoaniline par le sodium métallique (2).

$$\begin{matrix} Br.\,C^6H^4\,Az\,H^2 \\ Br.\,C^6H^4\,Az\,H^2 \end{matrix} + Na^2 = 2\,Na\,Br + \begin{matrix} C^6H^4\,Az\,H^2. \\ C^6H^4\,Az\,H^2. \end{matrix}$$

La benzidine est une base diacide, elle cristallise dans l'eau bouillante en grandes lamelles d'un éclat métallique. Elle fond à 122° d'après Jungfleisch et Berthelot, et Würtz, à 108° d'après Pelouze et Fremy (3), à 131° d'après Béhal(4).

La benzidine est largement employée dans l'industrie chimique comme la base de la fabrication des matières colorantes, qui teignent les fibres végétales sans mordançage préalable.

Elle a trouvé son application dans la chimie biologique analytique (sang, lait, gommes, etc...) (5).

C'est un réactif de certains oxydants minéraux directs (peroxydes, chromates, permanganates, ferricyanures, hypochlorites et hypobromites, noir animal, etc...) ou indirects (halogènes, AzO^2, sels ferriques) (6).

---

(1) Berthelot et Jungfleisch. *Chimie org.* Dunod édit., Paris 1904, t. II, p. 651.
(2) *Id.*
(3) Pélouze et Fremy. *Tr. de chimie org.* Masson éd., Paris 1865, t. 6, p. 46.
(4) Béhal. *Tr. de chimie org.* Doin éd., Paris, 1897, t. 2, p. 204.
(5) Denigès. *Précis de chimie anal.*, 5e éd. Maloine, Paris, 1920, p. 57.

Depuis longtemps on a remarqué « l'insolubilité » du sulfate de benzidine dans l'eau, Würtz l'indique comme étant de l'ordre de 1 pour 3030 d'eau (1), Jungfleisch et Berthelot la considèrent comme pratiquement insoluble, Müller et Wolff donnent la relation d'un à trois pour dix-mille d'eau (2).

Les méthodes du dosage des sulfates au moyen de la benzidine sont *à priori* basées sur ce caractère primordial du sulfate de benzidine.

C'est en 1902 que Wolf Müller (3) a employé la benzidine pour le dosage volumétrique des sulfates.

En 1903, Müller et Dürkes ont établi, dans ce but, une méthode du dosage volumétrique en retour (4).

En 1906, Rachig a appliqué ce dosage en opérant par le titrage direct du sulfate de benzidine obtenu dans la réaction (5).

C'est en 1913 que Gauvin et Skarzynski ont adapté la méthode de Rachig au dosage du soufre urinaire (6), dans le même but Cordier a fait l'étude comparative du dosage des sulfates dans l'urine par la méthode benzidinique et les autres (7).

Les méthodes benzinidiques actuelles peuvent être réalisées de deux manières différentes :

1° Par le titrage direct du sulfate de benzidine obtenu;

---

(1) Würtz. *Dictionnaire de chimie*, 2, suppl. éd. Hachette, Paris, 1892, t. A-B p. 482.
(2) *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, 1902, t. 35, p. 1587.
(3) *Id.*
(4) *Zeitschr. für anal. ch.*, 1903, t. 43, p. 477.
(5) *Zeitschr. für ang. ch.*, 1906, t. 19, p. 331-334.
(6) *Bull. de Soc. de Chimie de Paris*, 1913, t. 1, p. 1121.
(7) Cordier. *Le soufre urinaire.* Thèse (pharmacie). Paris, 1917-1918.

2° Par le titrage de la liqueur séparée du sulfate de benzidine.

On peut qualifier la première méthode :

Le titrage direct;

La seconde :

Le titrage indirect.

Les bases de ces méthodes sont les suivantes :

1° Le sulfate de benzidine a un très petit coefficient de solubilité dans l'eau;

2° Le même sulfate est facilement hydrolysé à chaud et l'acide sulfurique libéré est titrable directement par un alcali;

3° Le sulfate de benzidine se forme quantitativement et irréversiblement quand on met en présence un sulfate quelconque et du chlorhydrate de benzidine suivant l'équation :

$$C^{12}H^8\,(Az\,H^2)^2\,2\,HCl + SO^4M^{12} = 2\,MCl + C^{12}H^8\,(Az\,H^2)^2\,SO^4H^2$$

J'entre maintenant dans quelques détails sur ces méthodes.

La méthode de Wolf Müller consiste à précipiter, au moyen de la solution de chlorhydrate de benzidine, le sulfate, et à doser l'acidité de la liqueur de filtration.

La différence des titres acides du réactif benzidinique employé et du filtrat permet de calculer l'acide sulfurique du sulfate cherché.

La réaction, d'après l'auteur, doit se passer à chaud à cause de la formation spontanée du monochlorhydrate de benzidine qui peut être entraîné par le précipité.

Le changement du milieu, parfaitement neutralisé auparavant, se fait suivant l'équation :

$$C^{12}H^8(Az\,H^2)^2\,2\,HCl + R^2SO^4 = 2\,RCl + C^{12}H^8(Az\,H^2)^2\,H^2SO^4$$

L'auteur attribue la différence d'un à deux pour cent des résultats obtenus à l'entraînement précédemment indiqué.

L'auteur prépare le réactif benzidinique de la manière suivante : la base benzidinique est dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu, on précipite le chlorhydrate de cette solution par l'addition d'acide chlorhydrique concentré. 30 grammes du chlorhydrate ainsi purifié sont dissous, en présence d'HCl, dans un litre d'eau. La teneur en acidité de ce réactif est de 0,3702 N et la proportion de benzidine est d'environ 0,24 N (1).

Le même dosage plus détaillé est paru dans un article de *Zeitschr. für ang. Chemie*, les auteurs sont Wolf Müller et Karl Dürkes.

La méthode est appliquée aux sulfates de Na, K, Az H^4, Al, Zn, Fe'', Mg et Mn.

Une parfaite neutralisation de la solution du sulfate doit précéder la précipitation.

Les auteurs insistent sur l'influence du volume de la réaction sur les résultats du dosage.

Ils établissent, dans ce but, la relation qui doit exister entre la teneur en SO^4 de la solution et le volume final de la liqueur.

SO^4H^2	Volumes de la réaction
1 - 0,4	500 cm³
0,5 - 0,075	250 cm³
0,1 - 0,05	100 cm³
0,05 - 0,01	50 cm³

(1) *Ber. der deutsch. chem. Ges.* t. 35, 1902, p. 1588.

Les sulfates d'aluminium, de zinc, de manganèse, de magnésie et de fer ne peuvent être dosés par ce procédé directement; une élimination de ces métaux doit précéder le dosage.

Les auteurs ont obtenu des résultats d'une haute précision (2 pour 1000) — l'erreur ne dépassant pas 1,72 % du sulfate dosé.

En 1903, a paru la méthode de Rachig.

Cette méthode consiste à titrer directement le sulfate de benzidine obtenu dans la réaction.

L'auteur a modifié le réactif benzidinique comme suit : on fait bouillir 18,5 gr. de la base benzidinique dans 200 cm^3 d'acide chlorhydrique N/10. Après la filtration, tout est ramené au volume de dix litres.

C'est la solution diluée du réactif employé dans le procédé de Müller et de Müller et Dürkes. La précipitation se fait à froid et le précipité obtenu est séparé au moyen d'une pompe aspirante.

La filtration doit se produire 5 minutes après la précipitation.

Lavage du précipité à l'eau distillée avec une petite quantité d'eau (1).

Le filtre, avec son contenu, est introduit dans un Ehrlenmayer, bouché avec un bouchon de caoutchouc, le filtre est mis en pièces par une forte agitation, le bouchon est lavé à l'eau et tout est titré par la soude N/10 en présence de phénolphtaléine.

L'auteur a appliqué sa méthode aux sulfates de Fe'', de Cu avec succès. Le sulfate ferrique ne peut être dosé directement.

(1) *Er wird dann auf die übliche Weise mit nicht allzuviel Wasser ausgewaschen.*

Gauvin et Skarzynski ont adapté la méthode de Rachig au dosage du soufre urinaire.

Ils préparent le réactif benzidinique comme suit :

Benzidine pure	40 gr.
Broyer au mortier avec HCl concentré et pur	50 cm³
Eau distillée q. s. pour	1000 cm³

Méthode opératoire :

20 cm³ d'urine acidifié avec 2 cm³ d'HCl N /10 sont traités par 350 cm³ du réactif dilué (50 cm³ de la solution mère ci-dessus pour 1000 cm³). On jette le précipité sur un filtre de Büchner de 5 cm. de diamètre, muni d'un disque de toile et d'une couche de pâte de papier soigneusement lavée et essorée au préalable.

Le verre à précipiter est lavé avec 20 cm³ de solution benzidinique, le précipité est lavé sur un filtre avec 5 cm³ environ d'eau distillée et essoré à la trompe.

Le titrage du sulfate benzidinique se fait comme dans la méthode de Rachig, c'est-à-dire à chaud.

L'erreur est d'un à deux pour cent.

En 1918, Cordier a vérifié la méthode de Gauvin et Skarzynski, il l'a trouvée parfaitement applicable au dosage des sulfates seuls dans l'urine.

DEUXIÈME PARTIE

La Benzidine

Dans la bibliographie, nous avons décrit l'origine et les propriétés chimiques de la benzidine. Je viens exposer le produit avec lequel j'ai opéré.

La benzidine commerciale, celle de la maison « Kahlbaum », a été purifiée de la manière suivante :

Dans 5 litres d'eau bouillante, je faisais dissoudre 50 grammes de la base benzidinique, une grande partie de la benzidine passe dans la solution, le reste s'altère légèrement en surnageant au-dessus du liquide.

Je filtre la solution à chaud, je recueille le filtrat dans des cuvettes appropriées.

La benzidine ne tarde pas à surnager à froid, la couche est légèrement rosâtre. La benzidine ainsi reçue présente l'aspect d'écailles à éclat métallique, si on la pulvérise dans le mortier, on obtient une poudre rosâtre. Elle s'oxyde très facilement, la lumière agit de même, on est alors obligé de conserver la benzidine dans des flacons colorés et bouchés à l'émeri.

Le point de fusion de la benzidine en question était 122°.

Sa solubilité dans l'eau distillée 1 : 2700 au lieu d'1 : 2450 indiquée par Würtz (1).

(1) Würtz. *Dictionnaire de chimie*, 2. suppl. A-B, p. 482, éd. Hachette, Paris 1892.

J'ai observé les diverses colorations qu'elle est susceptible de donner avec les oxydants :

Hypochlorite de soude	Color. rouge sang.
Eau iodée	— bleue.
Permanganate de potassium	— bleue violacée.
Chlorure ferrique	— verte passant au brun.

Une réaction très caractéristique de la benzidine est obtenue en mélangeant la solution de la benzidine avec du sulfure de carbone et en ajoutant ensuite de l'eau de brome très étendue. L'eau de brome se colore d'abord en un bleu intense puis en vert foncé; par addition d'un excès d'eau de brome le liquide aqueux est décoloré, tandis que le sulfure de carbone se colore en rouge foncé (1).

Le dichlorhydrate de Benzidine

La benzidine étant une base diacide peut fournir théoriquement deux chlorhydrates :

1° Le monochlorhydrate $C^{12}\ H^8\ (Az\ H^2)^2$. HCl et

2° Le dichlorhydrate : $C^{12}\ H^8\ (Az\ H^2)^2$. 2 HCl.

Les conditions de la dissociation du dichlorhydrate ont été étudiées par Petit (2).

La constatation de la dissociation du dichlorhydrate et de sa transformation en monochlorhydrate, dans les solutions étendues, présente un grand intérêt au point de vue du dosage des sulfates par la méthode benzidinique.

Aussi le mode de préparation du réactif benzidinique

(1) Claus et Risler. *Ber. der deutsch. chem., Ges.*, t. 14, 82.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 1888, t. 107, p. 838.

présente un intérêt considérable. En effet, en précipitant les sulfates au moyen de la solution benzidinique d'une teneur en acide chlorhydrique égale à 0,3702 N Müller et Dürkes ont observé une précipitation spontanée du chlorhydrate de benzidine (monochlorhydrate).

Rachig a employé une solution très étendue du même réactif et il a constaté que la précipitation des sulfates par ce dernier réactif donne des résultats plus satisfaisants et se rapprochant plus de ceux de la théorie.

Ce fait a conduit Müller et Dürkes à penser que les précipitations du sulfate de benzidine doivent se faire à chaud.

« La précipitation à chaud est indispensable à cause de « l'entraînement dans le précipité du chlorhydrate de ben- « zidine, en opérant à chaud cet entraînement est réduit au « minimum (1) ».

Wolf Müller a fait la même observation (2).

Au cours de cette étude, certains faits m'ont persuadé que la cause de ce phénomène doit être attribuée plutôt à la proportion très élevée d'acide chlorhydrique dans le réactif benzidinique.

Aussi, dans la préparation de la solution de dichlorhydrate de benzidine, j'ai voulu éviter la présence d'acide chlorhydrique non combiné à la benzidine.

Le dichlorhydrate de benzidine a été préparé de la manière suivante :

Une quantité déterminée de la base benzidinique pulvérisée est introduite dans un cristallisoir avec un excès d'acide chlorhydrique suffisant pour former une pâte.

---

(1) *Zeitschr. für anal. chemie*, 1903, t. 43, p. 477.
(2) *Ber de Berlin*, t. 35, 1902, p. 1587.

Le tout est évaporé au bain-marie jusqu'à l'obtention d'un poids de dichlorhydrate correspondant.

Par exemple : en employant 24,7 gr. de la base, je dois conduire l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un poids de produit égal à 35,84 grammes.

L'action de l'acide chlorhydrique a lieu immédiatement, la masse s'échauffe fortement, prend la couleur grise et, quand l'évaporation est terminée, il reste une poudre gris-jaunâtre.

Cette poudre est très hygroscopique et fortement décomposée par la lumière. Pour la conserver, on est obligé de l'introduire dans des flacons colorés, bouchés à l'émeri.

La solubilité du dichlorhydrate ainsi préparé a été déterminée pour l'eau distillée, pour l'eau chargée d'acide chlorhydrique, pour l'eau acidulée par l'acide acétique et pour l'alcool éthylique.

Ces solutions saturées ont été préparées à froid, en laissant le solvant et le dichlorhydrate en contact pendant 24 heures à la température du laboratoire (12°-14°) et en agitant de temps en temps.

La solution ainsi préparée est filtrée et 100 cm^3 du filtrat sont évaporés au bain-marie dans un cristallisoir de verre.

J'ai suivi les conditions habituelles nécessaires à une pesée et à un séchage (l'étuve à 100° pendant 20 minutes et le séjour des objets à peser pendant 20 minutes dans la cage des balances avant pesée).

J'ai obtenu les chiffres suivants pour un litre du dissolvant :

	Dichlorh. de benzidine
L'eau distillée	12,22 grammes
L'acide chlorhydrique 0,01 N	8,534 —
— — 0,02 N.....	4,3 —
L'acide acétique 0,01 N	4,94 —
— — 0,02 N	3,57 —
L'alcool éthylique à 45°	5,24 —
— — 20°	4,78 —

Ces chiffres doivent être considérés plutôt comme des chiffres approximatifs que comme les chiffres réels.

J'ai été conduit à cette conclusion par les considérations suivantes :

1° Le dichlorhydrate de benzidine perd facilement son acide pendant le séchage;

2° Dans les solutions, une partie de dichlorhydrate se décompose en laissant l'acide chlorhydrique libre passer dans le dissolvant.

La première observation a été constatée dans l'essai suivant : 25,24 cm^3 de la solution benzidinique (dichlorhydrate), saturée à froid, d'acidité égale à 24,17 cm^3 de la solution N/10, sont évaporés dans le vide (cloche à air raréfié = 30 millimètres).

Après le séjour de 2 jours dans le vide, le poids du résidu est constant et égale 0,2746 gr. Ce résidu est dissous dans 50 cm^3 d'eau et titré par NaOH N/10, il donne l'acidité égale 20,68 cm^3 de la sol. N/10.

D'autre part, la base benzidinique précipitée par la soude est dissoute dans l'éther par extractions successives.

L'éther provenant des décantations est évaporé dans un cristallisoir, et le résidu est pesé après séchage; j'obtiens

ainsi 0,2006 gr. de la base benzidinique, ce qui correspond à 21,82 cm³ de la solution N/10 du dichlorhydrate contenu dans 25,24 cm³.

Le dichlorhydrate de benzidine contenu dans un litre de la solution employée correspond à :

$$21{,}82 \times \frac{1000}{25{,}24} \times 0{,}01335 = 11{,}54 \text{ grammes.}$$

La perte d'acide chlorhydrique pendant l'évaporation devient pour 25,24 cm³ de la solution :

$$24{,}17 - 20{,}68 = 3{,}49 \text{ cm}^3 \text{ de la sol N/10.}$$

Dans d'autres opérations de ce dosage de la benzidine, j'ai obtenu les mêmes chiffres tandis que le dosage de l'acidité a donné des résultats plus faibles, cela pouvait être attribué à une évaporation dans le vide d'acide chlorhydrique.

L'autre fait a été observé pendant la dissolution du dichlorhydrate, celui-ci ne se dissout pas parfaitement dans l'eau et abandonne toujours une partie plus ou moins altérée. Si, après avoir séparé ce résidu (filtration séchage) sur la plaque poreuse de gypse, on évalue l'acidité combinée, elle est toujours moindre qu'il ne faut.

Enfin, par ébullition, on peut faire passer dans le dissolvant (l'eau) l'acide chlorhydrique du dichlorhydrate en quantités plus élevées, on obtient la solution au-dessus de N/10, bien que la teneur en benzidine reste la même, comme précédemment, ou un peu moindre.

Les observations ci-dessus m'ont conduit à préparer le réactif benzidinique en saturant l'eau distillée par le dichlorhydrate à froid, à la température du laboratoire.

Quinze grammes du dichlorhydrate sont dissous dans 1 litre d'eau distillée et laissés au repos pendant six heures, en ayant soin d'écraser les petits grains du sel avec un agitateur caoutchouté. Au bout de ce temps, on filtre et on détermine le titre d'acidité. La solution ainsi préparée est 0,0846 N pour le dichlorhydrate de benzidine et 0,09534 N pour l'acidité totale.

Le réactif benzidinique se présente sous l'aspect d'une solution jaune-brunâtre, s'altérant à la lumière, sans changer cependant son titre acide ni ses propriétés chimiques.

Ce réactif doit être conservé dans des flacons colorés à l'abri de la lumière et le mieux à la température de 12°.

J'ai constaté que les solutions de dichlorhydrate de benzidine, préparées comme ci-dessus, ou par le procédé Müller et Dürkes (c'est-à-dire contenant des fortes quantités d'acide chlorhydrique), sont précipitées par l'acide chlorhydrique.

Le précipité cristallin qu'on reçoit, c'est le dichlorhydrate.

L'essai suivant m'a permis de faire cette observation : j'ai précipité la solution de dichlorhydrate par l'HCl concentré, je l'ai recueillie sur filtre.

Le précipité est introduit dans un mortier et trituré — la poudre humide est séchée sur une plaque poreuse, j'ai pesé ensuite une quantité déterminée du sel sec, je l'ai dissoute dans l'eau et je titre par la soude N/10.

Comme j'ai obtenu ainsi les résultats correspondants au dichlorhydrate, j'en déduis que l'acide chlorhydrique précipite le dichlorhydrate de benzidine de ses solutions.

Ce fait permet d'expliquer la constatation de la présence du chlorhydrate de benzidine dans le précipité de sulfate de benzidine, ce qui a été fait par Müller, Dürkes et Rachig.

En effet, une très forte concentration d'HCl dans le réactif benzidinique doit sans doute favoriser la précipitation spontanée du dichlorhydrate.

L'effet précipitant produit aussi le chlorure de sodium et les autres chlorures.

C'est encore pour cette raison qu'en diluant le réactif benzidinique, Rachig a obtenu des chiffres plus rapprochés des chiffres théoriques qu'en effectuant la précipitation avec le réactif plus riche en acide chlorhydrique.

De là, il résulte que la présence de l'HCl, non combiné à la benzidine, dans le réactif benzidinique, est nuisible pour le dosage des sulfates.

Un autre fait que j'ai constaté, c'est qu'en diluant la solution du dichlorhydrate de benzidine avec de l'eau distillée dans la proportion de 1/2, 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50 et 75 pour cent de volume du réactif benzidinique, je n'ai pas obtenu la précipitation du monochlorhydrate de benzidine, même dans 24 heures.

Ce fait est en contradiction avec l'observation de M. Petit (1) :

« Le dichlorhydrate de benzidine est décomposé par l'eau « suivant deux lois distinctes :

« 2° La concentration (de dichlorhydrate) dépasse 5 gr. 4 « par 1 litre, du monochlorhydrate cristallisé se dépose. »

Le sulfate de benzidine

Les dosages existants des sulfates par la méthode benzidinique ont un défaut — le manque de données précises sur

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences* 1888, t. 107, p. 838.

la solubilité du sulfate benzidinique dans les dissolvants usuels.

Ces données ont une importance incontestable, puisqu'il s'agit de préciser les conditions pratiques d'application de la méthode.

Je n'ai trouvé, à ce sujet, dans la littérature spéciale, que des indications plutôt vagues. Le sulfate de benzidine, dans certains ouvrages, est indiqué comme insoluble, et, dans les autres, comme presque insoluble.

Cependant Würtz (1) évalue cette solubilité à un pour 3030 d'eau, tandis que pour Wolf Müller elle est de 1 à 3 pour 10.000 (2).

Si nous prenons à présent le chiffre moyen 1 pour 5.000, ce qui équivaut à 70,92 cm^3 de la solution N/10 du sulfate de benzidine, nous obtenons la solubilité pour 100 cm^3 de l'eau distillée. 70,92 : 50 = 1,42 cm^3 de la solution N/10. Dans 100 cm^3 du volume des liquides réagissants doit passer, à première vue, 1,42 cm^3 de l'acidité due au sulfate de benzidine dissous.

Ce chiffre est cependant trop grand pour qu'il puisse passer inaperçu dans la marche générale du dosage. De ce fait vient que pour le dosage direct du sulfate, on doit obtenir un chiffre moindre, et pour le titrage indirect, un chiffre plus fort. Ces deux différences, théoriquement, doivent être égales.

En examinant les résultats obtenus par Müller, Dürkes, pour le dosage des sulfates par la méthode en retour, j'ai été frappé par ce fait que les erreurs sur les chiffres obtenus

(1) Wurtz. *Dictionnaire de chimie*, 2 suppl. A-B, éd. Hachette, Paris, 1892, p. 482.
(2) *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, t. 35, 1902, p. 1587.

ne dépassaient pas 1,7 % de sulfate dosé; le volume total des réactifs étant 250 cm^3 et que les auteurs n'avaient pas fait cependant les corrections dues à la solubilité du sulfate benzidinique.

Il en résulte que cette solubilité doit être beaucoup moindre.

De même, les chiffres obtenus par Gauvin et Skarzynski, par l'application du dosage direct, ont donné une erreur ne dépassant pas 2 %.

Dans la thèse de M. Cordier, nous trouvons la raison supplémentaire de l'insolubilité du sulfate benzidinique dans le réactif benzidinique.

Quatre questions étaient à résoudre :

1° Déterminer la solubilité du sulfate de benzidine dans l'eau;

2° Déterminer cette solubilité pour l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique;

3° Déterminer cette solubilité pour les autres dissolvants;

4° Déterminer l'influence sur cette solubilité du dichlorhydrate de benzidine (réactif).

Il me fallait d'abord préparer le sulfate de benzidine parfaitement pur.

La préparation du sulfate de benzidine est très simple : on précipite le sulfate alcalin ou l'acide sulfurique par la solution du dichlorhydrate de benzidine.

La question de la préparation du sulfate à chaud ou à froid n'a pas d'importance, car on peut toujours laver le précipité avec une quantité d'eau distillée suffisante pour recevoir le sulfate exempt d'acide chlorhydrique.

Le sulfate préparé par l'action de l'acide sulfurique sur la benzidine est coloré en vert céladon à cause de la présence dans l'acide de traces d'acide nitreux.

Les sulfates préparés à froid, à chaud et en partant de l'acide sulfurique, sont identiques au point de vue de leurs solubilités.

Dans la préparation du sulfate benzidinique, j'ai constaté aussi que la précipitation faite avec le dichlorhydrate, dans la solution fortement chargée d'acide chlorhydrique, donne un produit dont on ne peut que difficilement éliminer l'acide chlorhydrique par un lavage très long; au contraire, le lavage est facile si on opère avec le réactif benzidinique décrit précédemment.

Après lavage, le sulfate est séché à la température du laboratoire et ensuite dans le vide.

Son titre acide ne varie pas par séchage, ce qui le distingue du dichlorhydrate; l'acide sulfurique n'étant pas volatil.

Le plus précieux caractère du sulfate benzidinique ainsi obtenu réside dans sa texture cristalline, qui lui permet d'être retenu par le filtre ordinaire, même dans les solutions très étendues, par exemple 3 cm^3 d'$SO^4 H^2$ N /10 par litre.

Solubilité. — Les bases de cette détermination sont les suivantes : J'ai commencé mon étude du dosage en me basant sur la technique de Müller et Dürkes, c'est-à-dire en précipitant à chaud (100°), en refroidissant ensuite tout à la température de laboratoire (12°).

Il s'ensuit que j'étais obligé de chercher le coefficient de solubilité dans les mêmes conditions.

La technique consistait dans un chauffage à 100° du sulfate dissous avec un excès de réactif amenant la saturation.

Je laisse le mélange en repos pendant 12 à 16 heures, je filtre, dans 1 litre de la solution filtrée on cherche l'acide sulfurique par la méthode barytique pondérale.

Dans ce but, 1 litre de la solution est évaporé au bain-marie à 50 cm^3; pendant l'évaporation, la liqueur est graduellement neutralisée par carbonate de soude (exempte de sulfates) en présence du phtaléine de phénol.

Le liquide est filtré, le filtre est lavé de manière à enlever tout le sulfate (essai à $Ba\,Cl^2$). Ensuite on acidifie par 10 gouttes d'HCl concentrées, et on précipite finalement le sulfate par le chlorure de baryum à chaud (1 et 2).

Le dosage pondéral a été fait suivant les indications des auteurs notés ci-dessous.

Dans une autre partie du filtrat (la solution saturée du sulfate benzidinique) de 500 cm^3 ou de 250 cm^3, le sulfate benzidinique est déterminé par la soude N/10 à chaud en présence de phtaléine de phénol.

La solubilité pour l'eau chargée d'HCl, au titre 0,2, 0,3, 0,5 N, où les quantités du sulfate de benzidine sont assez grandes pour qu'on puisse les déterminer par pesée directe, peut être recherchée par un autre mode opératoire.

Les quantités strictement pesées du sulfate de benzidine sec sont introduites dans 200 cm^3 du dissolvant, le tout est

---

(1) Denigès. *Précis de chimie analytique*, 5e éd., Maloine, Paris 1920, p. 722.
(2) Traedwell. *La chimie anal.*, traduction russe, éd. Raspopof, Odessa, 1906, p. 333.

mis à bouillir, ensuite refroidi, on laisse reposer dans le laboratoire pendant 12-16 heures et on filtre.

Le sulfate non dissous est recueilli sur un filtre taré, lavé à l'alcool-éther (son rôle sera précisé plus loin), séché dans le vide jusqu'à poids constant.

La liqueur de filtration est titrée par la soude N/10 à l'ébullition en présence de phénolphtaléine.

Le dissolvant de même titre et de même volume sert de témoin, la comparaison des titres donne le chiffre de sulfate dissous en cm³ de la solution N/10.

Je résume ici les chiffres de la solubilité du sulfate de benzidine, qui concordent avec le dosage pondéral et la détermination volumétrique.

Solvant	En poids	En cm³ de la sol. N/10
—	—	—
L'eau distillée	5,61	0,0791
L'acide chlorhydrique 0,01 N	6,4	0,0902
— — 0,02 N	7,0	0,0987
— — 0,05 N	12,6	0,1776
— — 0,1 N	19,0	0,2679
— — 0,2 N	30,0	0,4230
— — 0,3 N	39,45	0,5562
— — 0,5 N	54,18	0,7639
— — 1 N	89,36	1,2313

Pour l'alcool, cette solubilité est évaluée par une simple évaporation au bain-marie de la solution saturée.

L'alcool éthyl. 20°	—	0,045
— — 45°	—	0,040

Il résulte qu'un gramme du sulfate de benzidine se dissout dans 12,65 litres d'eau.

Cette solubilité est très faible, mais, cependant, elle est inférieure à celle du sulfate de strontium.

Influence du dichlorhydrate sur la solubilité de sulfate de benzidine. — J'ai constaté que les solutions saturées de sulfate de benzidine sont fortement précipitées par le réactif benzidinique.

Ici nous avons le phénomène de déplacement d'équilibre par la concentration d'un des composants :

$$\frac{C^2 . C^3}{C^1} = K, \text{ ou}$$

$$\frac{\textit{ion benz. du sulfate} \times \textit{ion benz. du dichl.}}{\textit{sulfate de benz.}} = K$$

La constante K étant la même à la température fixée, le sulfate de benzidine doit se précipiter, sa solubilité recule.

La solubilité est alors si petite qu'il est difficile d'employer le mode opératoire précédent pour l'évaluation de la solubilité du sulfate de benzidine.

J'ai suivi pour cette raison le procédé suivant :

Dans des tubes à essai d'un volume 50 cm³, j'ai mélangé des volumes connus des composants (solution saturée de sulfate de benzidine, solution de dichlorhydrate de benzidine et le solvant correspondant).

En opérant avec un volume toujours le même (20 cm³) je pouvais arriver à ce qu'un cm³ en excès d'un des composants pouvait produire une précipitation nette (trouble).

Il en résulte que l'erreur commise ne pouvait pas dépasser 1/20 du chiffre trouvé.

D'autre part, le problème a été facilité par la propriété, très caractéristique du sulfate de benzidine, de former le trouble miroitant dans ses solutions très étendues.

J'ai mélangé d'abord la solution de sulfate benzidinique avec son dissolvant et, ensuite seulement, le réactif benzidinique, tous les trois dans les proportions fixées antérieurement.

J'ai interprété le résultat en divisant la solubilité normale, pour le dissolvant déterminé, par le rapport des volumes calculés.

Si, par exemple, 5 cm³ de la solution du sulfate donnent un précipité et que 4 cm³, dans les mêmes conditions, ne donnent rien, je divise la solubilité normale pour 1 litre par le rapport de 5 cm³ au volume total (20 cm³), c'est-à-dire 20 : 5 = 4.

Les chiffres ainsi obtenus sont présentés ci-dessous pour 1 litre du dissolvant :

% du dichl. benz.	Dissolvant.	En cm³ de la sol. N/10	En poids
—	—	—	—
	Eau distillée	5,61	0,0791
1	— —	5,61	0,0791
2,5	— —	2,8	0,0394
5	— —	1,26	0,0177
10	— —	1,12	0,01579
15	— —	0,70	0,00987
20	— —	0,60	0,00846
25	— —	0,56	0,00789
35	— — ..... à la	0,56	0,00789
40	— — .....temp. 0	0,56	0,00789
50	— — ..... = 0,28	0,56	0,00789
75	— —	0,56	0,00789

% du dicht. benz.	Dissolvant	En cm³ de la sol. N/10	En poids
—	—	—	—
	Acide chlorhydrique 0,01 N ..	6,4	0,09024
25	— — — ..	2,4	0,03384
50	— — — ..	1,6	0,02256
75	— — — ..	1,28	0,01805
	Acide chlorhydrique 0,02 N ..	7,0	0,0987
25	— — — ..	2,6	0,03666
50	— — — ..	1,75	0,02467
75	— — — ..	1,4	0,01974
	Acide chlorhydrique 0,05 N ..	12,6	0,17766
25	— — — ..	7,56	0,1066
50	— — — ..	3,15	0,04441
75	— — — ..	2,52	0,03553
	Acide chlorhydrique 0,1 N ...	19,0	0,26790
25	— — — ...	11,71	0,16510
50	— — — ...	6,65	0,09376
75	— — — ...	3,60	0,05076
	Acide chlorhydrique 0,2 N ...	30,0	0,4230
25	— — — ...	16,5	0,23265
50	— — — ...	8,85	0,12478
75	— — — ...	6,5	0,09165
	Acide chlorhydrique 0,3 N ...	39,45	0,55624
25	— — — ...	21,5	0,30315
50	— — — ...	10,8	0,15228
75	— — — ...	8,0	0,11280
	Acide chlorhydrique 0,5 N ...	54,18	0,76394
25	— — — ...	27,9	0,39340
50	— — — ...	13,54	0,1909
75	— — — ...	10,83	0,1527
	Acide chlorhydrique 1 N	89,36	1,2313
25	— — —	89,36	1,2313
50	— — —	89,36	1,2313
75	— — —	89,36	1,2313
90	— — —	89,36	1,2313

Le tableau nous montre que la solubilité du sulfate de benzidine atteint son minimum dès que l'excès du dichlorhydrate de benzidine (solution saturée à froid) devient le 75% du volume total. Cette solubilité est dix fois plus petite que la solubilité normale (l'eau distillée). Un gramme du sulfate benzidinique se dissout alors dans 126 litres.

Pour une richesse de 35 % en dichlorhydrate et à la température 0°, cette solubilité est moitié moindre et devient $126 \times 2 = 252$ litres.

Ce chiffre rapproche le sulfate de benzidine, au point de vue de la solubilité, du sulfate de baryum.

Dans les dosages des sulfates par la méthode benzidinique, j'ai constaté qu'il faut admettre cette faible solubilité à condition que l'éxcès du réactif soit de 50 à 75 % du volume total.

Cette constatation vient aussi de ce fait que le liquide provenant du dosage, après avoir séparé le sulfate benzidinique, ne précipite pas par le $Ba\,Cl^2$.

En présence d'acide chlorhydrique 1 N, le dichlorhydrate de benzidine jusqu'à 90 % ne joue pas un rôle précipitant (voir figure 1).

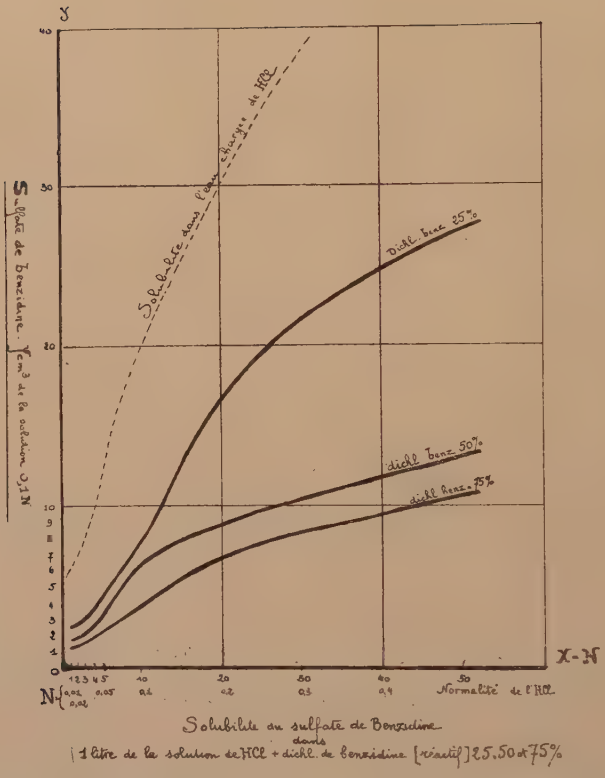

FIG. 1

Le titrage et le choix des indicateurs. — Le titre d'acidité du dichlorhydrate et du sulfate de benzidine se détermine alcalimétriquement par la soude N/10.

Ces sels se titrent parfaitement en présence de phénolphtaléine; dans ce but on chauffe à l'ébullition la solution, ou la suspension du sel, dans l'eau, on ajoute 5 à 10 gouttes de phénolphtaléine et on titre, par la soude titrée, à froid.

L'hydrolyse, dans ces conditions, se fait très vite, la benzidine base passe dans l'eau, la liqueur devient transpa-

rente à condition que l'eau soit en quantité susceptible de dissoudre à chaud la benzidine précipitée.

La transparence de la liqueur permet d'effectuer le titrage comme dans les conditions normales du dosage volumétrique d'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Le chauffage répété, avant d'ajouter la dernière goutte d'NaOH, est nécessaire pour éviter l'influence de CO^2 toujours présent dans la solution titrée de soude des laboratoires.

Dans le titrage en retour, nous sommes en présence des chlorures des métaux correspondants. Chlorures des métaux non alcalins ou alcalino-terreux, ainsi que le chlorure d'ammonium, ne peuvent être titrés avec la phénolphtaléine.

« Lorsqu'on ajoute un alcali à une solution acide mélan-
« gée avec certains sels, les indicateurs ordinaires ne peu-
« vent plus indiquer la fin de la réaction ; car, non seulement
« le sel peut être coloré, comme les sels de Mn, de Cr, de
« Ni, de Co, etc., mais encore ces mêmes sels neutres au
« point de vue de leurs saturations par les bases, influencent
« les réactifs colorés » (1).

J'ai passé en revue quelques indicateurs :

La fluorescéine ne convient pas ; la fluorescence verdâtre étant masquée par la couleur faiblement jaune de la benzidine basique dissoute, de fortes quantités de benzidine pouvant provoquer un louche au moment de la saturation.

Les teintures de cochenille et de tournesol sont influencées par la benzidine, changent confusément la couleur de jaune ou rouge au violet et provoquent un retard dans les réactions finales.

(1) Denigès. *Précis de chimie anal.*, 5e éd. Maloine, Paris, 1920, p. 444.

La résasurine est l'indicateur recommandé par Denigès pour les titrages en présence de sels ammoniacaux.

« Ce réactif est d'un excellent usage en présence d'am-
« moniaque et des sels ammoniacaux (1) ».

Comme l'auteur précité, j'ai obtenu avec la résasurine des résultats très satisfaisants. Le virage avec les sels ammoniacaux est très net, bien qu'il se produise un peu trop tôt.

J'ai ramené tous les titrages au cas de phénolphtaléine, j'étais obligé alors de comparer les résultats volumétriques obtenus par l'emploi de ces deux indicateurs.

En employant le mode de préparation de la résasurine, indiqué par Denigès, (2) j'ai obtenu des différences entre les deux titrages (phénolphtaléine et résasurine à 10 gouttes) atteignant 0,2 cm^3 de la sol. N/10 de la soude, le titrage à la résasurine donnant des résultats faibles.

Cette différence peut être attribuée à l'ammoniaque ajoutée à l'indicateur.

Pour obvier à cet inconvénient, j'ai préparé une solution alcoolique saturée de résasurine fraîchement préparée.

La différence alors est tombée, pour 10 gouttes de chaque indicateur, à 0,08-0,1 cm^3 de la sol. de soude N/10, le titrage à la résasurine donnant des résultats trop faibles.

Cette différence reste constante pour toutes les quantités équivalentes d'acide chlorhydrique et de soude (chaque N/10) et pour 10 gouttes de chaque indicateur.

J'ai employé la résasurine pour le titrage en retour des sels ammoniacaux, de zinc et de nickel.

La méthode de Kieffer ne peut être appliquée pour le dosage d'acidité en présence de la benzidine, car elle préci-

(1) Denigès. *Précis de chimie anal.*, 5e éd., Maloine, Paris, 1920, p. 402.
(2) Le même ouvrage, p. 402.

pite avant l'hydrate de cuivre et fausse le terme de la saturation.

Quant aux réactions colorées de la benzidine, sa combinaison avec l'iode a attiré mon attention.

Cette combinaison est peu stable, elle est détruite par un excès d'alcali ou d'acide et apparaît seulement en milieu neutre. La coloration bleue de ce corps est très caractéristique et sensible. Une goutte d'eau iodée du laboratoire avec une goutte du réactif benzidinique communique aux 20 cm^3 de la solution aqueuse une couleur bleu ciel qui disparaît par une trace d'acide ou d'alcali.

Si nous ajoutons à présent dans une liqueur de dichlorhydrate de benzidine de l'eau iodée, nous obtenons la coloration bleue qui disparaît dès que l'acidité est saturée. Malheureusement cette méthode est applicable seulement pour les solutions très diluées, dans lesquelles la base benzidinique précipitée par l'alcali est complètement soluble. Dans le cas contraire, il se précipite de la benzidine, celle-ci englobe la matière colorante, devient grise et ne se décolore que par un grand excès d'alcali.

On peut encore précipiter la benzidine à l'état de sulfate par un excès d'acide sulfurique titré, si on ajoute alors de l'eau iodée 10-20 gouttes, le liquide reste incolore et il est possible de titrer l'excès d'acide sulfurique. Dès que l'acidité libre est saturée, la coloration bleue caractéristique apparaît.

Si on connaît le titre en benzidine et en HCl du réactif benzidinique, il est facile, en déterminant la benzidine par le procédé indiqué, d'évaluer ensuite l'acidité qu'elle représente.

Le procédé donne des erreurs atteignant 5 % et oblige l'opérateur à ajouter l'eau iodée graduellement pendant la neutralisation, en plus, il offre un inconvénient plus grand : le titrage en retour par un autre titrage en retour.

Dans ces conditions, j'ai dû renoncer à cette méthode d'exécution du titrage en retour dans le dosage des sulfates par la méthode indirecte à la benzidine.

D'ailleurs le dosage direct du sulfate benzidinique présente les avantages d'une opération très simple et réussit toujours.

Il n'y a pas de raisons d'insister sur le dosage en retour qui peut, du reste, toujours être réalisé par l'élimination du métal gênant et la substitution par un métal alcalin.

Pour les sulfates de fer et de cuivre, et dans des cas spéciaux, j'ai employé d'autres procédés.

TROISIÈME PARTIE

L'Essai préliminaire du dosage des sulfates par la méthode a la benzidine

La réaction entre un sulfate quelconque et le dichlorhydrate de benzidine peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^{12}H^8\,(AzH^2)^2\,2HCl + M^2\,SO^4 = C^{12}H^8\,(AzH^2)^2\,SO^4H^2 + 2\,M\,Cl.$$

Nous avons d'un côté le sulfate de benzidine qui, étant très peu soluble, se précipite et, d'autre part, le chlorure du métal correspondant.

En éliminant le sulfate par la filtration, nous obtenons dans le filtrat le chlorure du métal quantitativement égal au sulfate éliminé.

Le chlorure formé étant neutre doit diminuer l'acidité du volume de dichlorhydrate de benzidine titré employé pour la précipitation du sulfate. La diminution du titre correspond alors quantitativement au sulfate à titrer.

En retranchant à présent du titre d'acidité primitif du dichlorhydrate le titre d'acidité trouvé pour le même volume (aprés la séparation du sulfate benzidinique), nous obtenons la quantité de sulfate dosé en cm^3 de la solution N/10.

C'est le principe du titrage en retour.

Le sulfate de benzidine formé dans la réaction se titre directement comme tel; c'est le principe du titrage direct.

La solubilité du sulfate de benzidine doit influencer le résultat en diminuant le chiffre du dosage direct et en augmentant celui du dosage indirect, dans le cas du dosage idéal ces deux corrections doivent concorder.

Une autre application du dichlorhydrate de benzidine est dans le dosage d'acide sulfurique libre :

$$C^{12}H^8\,(Az\,H^2)^2\,2HCl + SO^4H^2 = C^{12}H^8\,(Az\,H^2)^2\,SO^4H^2 + 2\,H\,Cl.$$

Ici, le titre du liquide ne change pas, car le sulfate de benzidine se forme en libérant la quantité équivalente d'acide chlorhydrique.

Le titre en retour est égal à zéro.

Si nous avons à présent le mélange de sulfate et d'acide sulfurique libre, l'équation devient :

$$2\,C^{12}H^8\,(AzH^2)^2\,2\,HCl + H^2SO^4 + M^2SO^4 = 2\,C^{12}H^8\,(Az\,H^2)^2\,SO^4H^2 + 2\,HCl + 2\,M\,Cl.$$

Le titrage en retour nous donne la quantité du sulfate et le titrage direct, le sulfate + l'acide sulfurique. En connaissant le sulfate, nous pouvons déterminer l'acide sulfurique.

En commençant mes essais sur le dosage des sulfates par la méthode benzidinique, je me suis basé sur la constatation de Müller et Dürkes d'une précipitation spontanée à froid du chlorhydrate de benzidine avec le précipité du sulfate.

Pour éviter cet inconvénient j'ai mélangé les liquides à chaud (100°), en mettant ensuite le mélange dans un Ehrlem

au bain-marie. L'Ehrlem, pourvu d'un réfrigérant à reflux, est chauffé au bain-marie pendant 20 minutes. On refroidit tout jusqu'à la température du laboratoire, on filtre, on lave le précipité à l'eau distillée, en dirigeant l'eau de lavage dans le filtrat. Le sulfate de benzidine est lavé jusqu'à complète élimination d'HCl (essai à Ag Az O^3). Le filtrat est complété à un volume déterminé.

Le titrage en retour s'effectue dans une partie du filtrat, on ramène ce chiffre au volume total.

Le sulfate de benzidine est introduit avec le filtre dans un vase de 100 cm^3, on ajoute 50 cm^3 d'eau distillée, on chauffe, on titre par la soude N/10. Comme indicateur, on se sert généralement de phénolphtaléine.

J'ai opéré avec des solutions de sulfates à peu près dixièmes normales, les titres de ces solutions ont été déterminés par le dosage barytique pondéral. Deux ou quatre dosages successifs, suivant les indications de Denigès (1) et de Traedwell (2), m'ont permis de déterminer ces chiffres très exactement.

Le réactif benzidinique avait le titre en acidité et en benzidine à peu près N/10 (voir la 2e Partie : Dichlorhydrate de benzidine).

Au moment où j'exécutais les dosages ci-dessus, j'ignorais encore la relation qui doit exister entre la concentration du dichlorhydrate et la solubilité du sulfate de benzidine.

Aussi, primitivement, je précipitais le sulfate par la quantité double du réactif benzidinique.

---

(1) Denigès. *Précis de chimie anal.*, 5e éd., Maloine, Paris, 1920, p. 722.

(2) Traedwell. *La chimie anal.*, traduction russe, éd. Raspopof. Odessa, 1906, p. 333.

Par exemple, 10 cm³ de la solution N /10 de sulfate sont précipités par 20 cm³ du réactif.

En réunissant l'eau de lavage de sulfate benzidinique au filtrat et en complétant ensuite tout avec de l'eau au trait du ballon jaugé, j'obtenais des volumes, lors du titrage en retour, de 50, 100, 150 et 200 cm³.

Le calcul des chiffres obtenus a été fait comme suit :

Admettons que le filtrat et l'eau de lavage emportent les mêmes quantités de sulfate benzidinique, appelons cette solubilité α pour chaque volume de 100 cm³ des liquides en question.

Si nous désignons :

Titre de retour par	a
— du sulfate benz. par	b
— du réactif benzid. employé par	c

le sulfate déterminé par le dosage direct sera représenté par : $b + \alpha$ (correspondant).

Le sulfate déterminé par le dosage indirect sera représenté par : $c - a - \alpha$ (correspondant).

Dans le cas idéal :

$$(c - a - \alpha) = (b + \alpha).$$

d'où, en connaissant les autres composants, on pourrait déterminer la valeur α.

Quelques chiffres de ces dosages sont indiqués dans le tableau ci-dessous, mais la correction α dans ces dosages n'est pas effectuée :

Alors : dosage direct = b
dosage indirect = c — a.

LES CHIFFRES EXPRIMÉS EN cm³ DE LA SOLUTION N/10.

Erreur %	Dosage indirect	Quantité dosée	Dosage direct	Erreur %
		Sulfate de soude :		
— 1	10,06	10,16	9,73	— 4,2
— 1,6	19,9	20,24	19,62	— 3
— 1,2	24,95	25,26	24,74	— 6,1
		Sulfate de potassium		
— 1,2	5,02	5,08	4,9	— 3,9
— 1,5	10,0	10,16	9,9	— 2,5
+ 2,3	20,71	20,24	19,89	— 1,8
+ 0,6	25,40	25,26	24,90	— 1,5
		Sulfate d'ammonium		
— 1,4	5,1	5,17	5,04	— 2,6
+ 1,4	10,46	10,32	10,14	— 1,7
+ 2,4	21,24	20,58	20,06	— 2,6
— 1,6	25,25	25,66	25,34	— 1,2
		Sulfate de zinc		
		5,3	5,16	— 2,6
		10,58	10,0	— 5,8
		21,1	20,39	— 3,5
		Sulfate ferreux		
		5,06	4,91	— 2,7
		10,1	9,81	— 2,8
		20,13	19,62	— 2,5
		25,11	24,42	— 2,7

Le tableau montre que les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants. L'erreur commise peut atteindre 6 pour cent du sulfate dosé.

Nous constatons aussi que l'erreur commise pour le dosage direct est toujours par défaut, celle du dosage indirect par défaut et par excès.

Ces irrégularités du dosage peuvent être très bien expliquées par la solubilité du sulfate de benzidine. En admettant que cette solubilité soit très petite et pratiquement égale pour l'eau de lavage et le volume de réaction, je suis parvenu à établir empiriquement sa valeur rapprochée pour 100 cm^3.

Elle est égale à 0,24 cm^3 de la solution N /10 pour 100 cm^3 des dissolvants indiqués.

En appliquant cette correction « j'ai réussi à diminuer l'erreur à maximum de 2 % du sulfate dosé.

Au cours de mon travail de nouveaux faits apparaissaient et j'étais obligé de modifier la méthode indiquée précédemment.

En dosant par le procédé à la benzidine la solution saturée du sulfate de strontium, j'ai constaté que les résultats du dosage direct et indirect dépendaient de la concentration du réactif benzidinique.

Cette concentration, rapportée au volume de réaction, m'a permis de constater qu'en partant de la concentration à 10 %, on obtient des chiffres plus ou moins rapprochés.

Je résume dans le tableau les chiffres en question.

SULFATE DE STRONTIUM

Dichl. benz. %	Dosage indirect	Correspondance en cm^3 N/10	Dosage direct	Dichl. benz. %
1 %	1,42	3,61	1,57	1 %
2,5 %	2,2	»	2,01	2,5 %
5 %	2,9	»	2,8	5 %
10 %	3,0	»	3,04	10 %
12 %	3,0	»	3,06	12 %
40 %	3,5	»	3,4	40 %

J'ai opéré avec 250 cm^3 d'une solution saturée de sulfate de strontium qui renfermait 0,0331 gr. du sel dans le volume indiqué. Cette quantité correspond à 3,61 cm^3 de la solution N/10. La purification du sulfate de strontium a été faite par lavage à l'eau bouillante répété cinq fois.

La concentration du sel a été fixée par l'évaporation de 500 cm^3 de la solution, par calcination et pesée du résidu.

J'ai fait une autre observation au moment du dosage de sulfate de calcium.

En lavant le sulfate de benzidine, précipité dans la réaction, j'ai mélangé comme d'habitude l'eau de lavage vers le filtrat, qui sert au titrage en retour. J'étais étonné de constater que le liquide, clair auparavant, au bout de quelque temps, précipitait du sulfate de benzidine emporté par l'eau de lavage.

J'ai attribué tout d'abord cette précipitation au changement de la température du liquide non suffisamment refroidi et aussi j'ai repris le même essai en ayant soin de bien refroidir le liquide avant filtration; j'ai obtenu les mêmes résultats.

Cette constatation complète la première dans ce sens que la solubilité du sulfate de benzidine dans l'eau est plus grande que dans le milieu chargé du dichlorhydrate de benzidine.

Ces deux observations m'ont dirigé vers l'étude de la solubilité de sulfate de benzidine dans les liquides contenant des proportions diverses de réactif benzidinique.

Cette étude est décrite dans la 2e partie.

L'influence du dichlorhydrate de benzidine sur la précipitation du sulfate étant résolue, il reste le problème du lavage du sulfate de benzidine.

L'eau a un coefficient de solubilité pour le sulfate benzidinique à peu près fixe. Si on lave le sulfate fraîchement préparé et pur, on obtient comme chiffre de cette solubilité 0,5 à 0,56 cm^3 de la solution N/10 pour 100 cm^3 de l'eau de lavage.

Il n'en est pas de même si le sulfate de benzidine est souillé par le dichlorhydrate de benzidine; dans ce cas, cette solubilité est très variable, elle dépend de la quantité du dichlorhydrate dans le précipité, de la vitesse de son élimination pendant lavage et des propriétés du filtre.

C'est seulement après toute élimination du dichlorhydrate que la solubilité du sulfate benzidinique peut devenir stable. Les réflexions ci-dessus ont été confirmées par les dosages volumétriques de l'eau de lavage.

Il en résulte que, pour le dosage irréprochable, il faut chercher un liquide de lavage tel qu'il soit bon dissolvant pour le dichlorhydrate de benzidine et pour l'eau, mais qu'il ne produise aucune dissolution du sulfate de benzidine.

Un tel liquide est bien le mélange à volumes égaux d'alcool éthylique à 90° et d'éther.

Je suis parvenu à une telle conclusion en étudiant la solubilité du sulfate de benzidine dans l'alcool et dans le mélange alcool-éther.

Le sulfate de benzidine pur, laissé en contact avec le mélange alcool-éther pendant 5 jours et filtré, donne un filtrat dont 50 cm^3 ne laissent aucun résidu après évaporation. L'essai avec le chlorure de baryum montre l'absence d'ion SO^3.

Le dichlorhydrate de benzidine se dissout assez bien en

communiquant à l'alcool-éther la teinte jaune brunâtre très caractéristique.

Il reste encore le problème de la précipitation du sulfate à chaud (le procédé préconisé par Müller et Dürkes).

J'ai démontré dans la 2e partie quel rôle joue l'acide chlorhydrique dans le réactif benzidinique. Si on se sert du réactif convenablement préparé, la précipitation spontanée du dichlorhydrate ne se produira pas, le besoin de chauffer peut être parfaitement écarté. D'ailleurs, l'élévation de température peut entraîner des pertes d'acide chlorhydrique et le dosage indirect devient fatalement inexact.

Les dosages que j'ai fait à froid ont démontré la justesse de mes réflexions.

CONCLUSIONS

La méthode benzidinique du dosage des sulfates, éclairée par les faits ci-dessus, doit être exécutée dans les conditions suivantes :

1° La précipitation du sulfate de benzidine doit se produire à froid;

2° Le réactif benzidinique (dichlorhydrate de benzidine dans sa solution aqueuse saturée) doit être employé dans une proportion telle, qu'après une précipitation totale du sulfate, il en reste dans le liquide un excès entre 50-75 % du volume total;

3° Le précipité de sulfate de benzidine doit être lavé à l'alcool-éther jusqu'à élimination parfaite du dichlorhydrate de benzidine;

4° Le filtrat, lors du titrage en retour, pour la détermination de l'acidité qui reste, doit être employé en plus grande quantité possible.

MÉTHODE FINALEMENT ÉTABLIE

En tenant compte de ce qui précède, la technique d'un dosage rigoureux de sulfate par la méthode benzidinique est la suivante :

La solution du sulfate, *bien neutre*, à la phtaléine de phénol, est précipitée *à froid* par un excès du réactif benzidinique.

Après 5 minutes de repos, on filtre, avec le filtrat on effectue le dosage indirect ou, en retour, le sulfate précipité est lavé à l'alcool-éther et sert pour le titrage direct.

La précipitation. — Si on opère avec une solution à titre de sulfate non connu, on précipite le sulfate avec des quantités croissantes de réactif benzidinique. Au moment où le filtrat, mélangé à parties égales avec le réactif, ne donne plus de précipité, on note le volume reçu et on ajoute 50 à 75 % de celui-ci en réactif benzidinique.

Pratiquement, dans une partie de la solution de sulfate, on fait un essai préliminaire pour fixer le moment de la saturation du sulfate et on note le volume correspondant. Ce point établi, on opère sur une autre partie de la solution en ajoutant directement la quantité nécessaire du réactif.

Si nous opérons avec une solution d'un titre de sulfate approximativement connu, nous pouvons nous abstenir de faire l'essai préliminaire.

Par exemple : 50 cm^3 de sulfate au N/10 sont précipités. par 50 cm^3 + (75 % de vol. de 100 cm^3) 75 cm^3 = 125 cm^3

du réactif benzidinique au titre voisin N/10 (voir 2e partie : Dichlorhydrate de benzidine).

25 cm³ de sulfate au N/5 sont précipités par 50 + (75 % de 75 cm³ environ) 60 cm³ = 110 cm³ du réactif.

Le dosage direct. — La supériorité du dosage direct sur le dosage indirect consiste dans sa simplicité opératoire et dans son exactitude.

En effet, les erreurs possibles pour le dosage indirect sont plus nombreuses, elles consistent :

1° Erreurs provenant de la neutralisation préliminaire de la solution de sulfate non strictement exécutée;

2° Erreurs dues à une imperfection des instruments volumétriques;

3° Erreurs provenant d'une mauvaise fixation des titres.

Cette erreur peut être ensuite multipliée pendant l'évaluation du titre en le ramenant au volume total.

Dans le titrage direct l'erreur volumétrique n'existe pas, elle est possible dans le cas d'un mauvais fonctionnement de la burette ou lorsque le titre de la soude N/10 est mal établi.

Les erreurs de manipulation consistent dans un lavage du sulfate benzidinique mal exécuté et dans la perte de sulfate pendant toute l'opération. Ces deux pertes peuvent être réduites pratiquement à zéro.

Le lavage du filtre à l'alcool-éther doit être effectué seulement après égouttage complet du filtre et doit commencer par un rinçage du flacon qui a servi à la précipitation.

Ce lavage est terminé au moment où le dichlorhydrate de benzidine est parfaitement éliminé.

Pour reconnaître ce moment je me suis servi de la solution de nitrate d'argent acidifiée par l'acide azotique.

Si on introduit dans un tube, avec ce réactif, l'alcool-éther du lavage, en le faisant couler sur les parois du tube, il forme une couche au-dessus de la liqueur. La présence d'HCl se décèle par la formation d'un voile blanc séparant les deux liquides.

Le lavage fini, on égoutte le filtre, on l'introduit avec son contenu dans un flacon de 100-150 cm^3, on chauffe à l'ébullition et on titre en présence de 5 gouttes de phénolphtaléine par de la soude N/10 jusqu'à coloration rose persistante.

Le nombre de cm^3 de la soude employé multiplié par 0,0049 donne la quantité d'acide sulfurique cherchée.

Quant à la correction due à la solubilité du sulfate de benzidine, elle devient pratiquement nulle.

En effet, à la condition d'opérer avec un excès du réactif précédemment indiqué, le filtrat ne précipite point par $Ba\,Cl^2$. La concentration de sulfate de benzidine devient de l'ordre de celle d'une solution concentrée de sulfate de baryum, puisque nous avons vu que la solubilité du sulfate de benzidine peut tomber à 1 : 252000; cela représente à peu près 0,028 cm^3 de la sol. N/10 pour 100 cm^3 du liquide; c'est-à-dire une fraction d'une goutte de la soude N/10, qui, pratiquement, peut être négligée.

Dosage indirect (en retour). — Les erreurs possibles dans le dosage indirect sont précisées dans l'exposé de dosage direct. La précision du dosage indirect dépend au premier lieu d'une neutralisation parfaite de la solution de sulfate à titrer.

Cette neutralisation avec l'emploi de phénolphtaléine

n'est guère possible que pour les sulfates des métaux alcalins et alcalino-terreux. Le sulfate d'ammonium se neutralise parfaitement en présence de la résasurine.

Si l'on opère avec les sulfates des métaux chimiquement neutres, mais qui influencent les réactifs colorés, on est obligé de les transformer en sulfates alcalins. Cette transformation, assez longue et pas toujours irréprochable, peut entraîner des pertes de sulfate pendant l'opération et ne présente pas les avantages d'un dosage simple et rapide à effectuer.

Pour cette raison, on doit recommander le dosage direct qui réussit toujours. Il peut arriver quelquefois que le dosage indirect présente un intérêt particulier : c'est le cas en particulier du dosage d'un mélange de sulfate de fer et d'acide sulfurique libre que l'on doit effectuer de la manière suivante :

Dans une partie du mélange de sulfate ferreux et d'acide sulfurique, on cherche la teneur en fer par le procédé de Margueritte, par la sol. N /10 de permanganate de potassium. La quantité de fer étant connue, on l'évalue en sulfate tandis que le dosage direct à la benzidine, dans une autre partie de la solution, donne l'acide sulfurique libre augmenté de l'acide sulfurique à l'état de sulfate. Il n'y a qu'à retrancher le premier dosage du second pour obtenir l'acide sulfurique libre.

Quant à l'acide sulfurique libre contenu dans un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique, il a été dosé par la méthode de Kieffer, tandis que l'acide sulfurique total a été déterminé par la méthode benzidinique directe.

Pour les dosages indirects des sulfates de nickel, de

zinc et d'ammonium, dans les solutions au N/10, je suis arrivé à des résultats tout à fait convenables par l'emploi de la résasurine.

Je dois rappeler ici qu'au titre trouvé, on est obligé d'ajouter 0,1cm³ de la solution N/10 de soude; différence constante entre le titre déterminé à la phénolphtaléine (sol. alcoolique) et celui obtenu par la résasurine (sol. alcoolique saturée).

TABLEAU

DU DOSAGE DES SULFATES PAR LA MÉTHODE A LA BENZIDINE

(Les chiffres sont exprimés en cm³ de la solution N/10)

Erreur %	Dosage indirect	Quantité du sulfate employé	Dosage direct	Erreur %
		Sulfate de soude		
0,08	49,96	50	49,8	0,4
0,6	24,85	25	24,9	0,4
0;3	20,30	20,24	20,15	0,45
		Sulfate de potassium		
0,4	5,1	5,08	5,1	0,4
0,4	10,20	10,16	10,12	0,4
0,2	20,20	20,24	20,30	0,3
		Sulfate d'ammonium		
0,8	10,4	10,32	10,32	0
0,6	20,45	20,58	20,44	0,7
0,1	55,36	55,29	55,20	0,1
		Sulfate de zinc		
0	5,94	5,94	5,89	0,8
0,4	11,83	11,88	11,8	0,6
0,6	23,8	23,65	23,59	0,2

Erreur %	Dosage indirect	Quantité du sulfate employé	Dosage direct	Erreur %
		Sulfate de nickel		
0,2	7,32	7,34	7,27	0,9
1,6	14,41	14,67	14,66	0,06
2,2	30,0	29,23	29,22	0,03
		Sulfate de calcium		
0,27	59,0	58,84	58,65	0,3
		Sulfate de magnésie		
		5,21	5,15	1,0
		10,41	10,39	0,2
		25,80	25,76	0,16
		76,68	76,65	0,03
		Sulfate d'aluminium		
		10,58	10,59	0,1
		31,80	31,60	0,6
		Sulfate de cuivre		
		10,34	10,26	0,8
		20,61	20,61	0,
		25,71	25,65	0,24
		Sulfate de fer		
		5,05	5,0	0,9
		10,1	10,04	0,6
		20,13	20,10	0,15
		L'acide sulfurique		
»	0	5,08	5,1	0,4
»	0	10,16	10,12	0,4
»	0	20,24	20,26	0,1

Mélange de sulfate et d'acide sulfurique libre

Erreur %	Sulfate trouvé	Sulfate employé	L'acide sulfurique employé	L'acide sulfurique trouvé	Erreur %
—	—	—	—	—	—
		$K^2SO^4 + H^2SO^4$			
0,2	10,18	10,16	5,08	5,06	0,4
0,25	20,29	20,24	5,08	5,09	0,2
1,0	10,06	10,16	10,16	10,14	0,2
		$Na^2SO^4 + H^2SO^4$			
0,04	50,2	50,18	50,18	50,1	0,16
		$(AzH^4)^2\,SO^4 + H^2SO^4$			
0,2	10,34	10,32	5,08	5,04	0,8
		$2\,(AzH^4)^2\,SO^4\,Fe^2\,(SO^4)^2\,12\,H^2O + H^2\,SO^4$			
0,5	60,2	60,5	50,16	50,38	0,4
		$Fe\,SO^4 + H^2\,SO^4$			
1	35,4	35,84	20,24	20,2	0,2
		$Ca\,SO^4 + H^2\,SO^4$			
1,8	41,0	40,24	60,36	59,0	1

Les chiffres ci-dessus montrent que la différence entre les dosages à la benzidine et au $BaCl^2$ oscille en général dans les limites 0,05 cm^3 de la soude N/10, c'est-à-dire dans les limites d'une goutte.

Cette différence, toujours par défaut dans le dosage direct, peut être attribuée, avec juste raison, à la solubilité du sulfate de benzidine dans la réaction.

L'erreur, généralement, ne dépasse pas un pour cent du corps pesé, mais le plus souvent cette quantité est de beaucoup inférieure. Une erreur supérieure à un pour cent pour

dosage indirect peut être attribuée plutôt à un défaut de précision des instruments volumétriques qu'à la méthode. On ne peut exiger d'une burette courante une exactitude plus grande que 0,05 cm^3 (1).

Cet écart entre le volume vrai et celui mesuré augmente encore pour les ballons jaugés qui ont un volume plus grand.

J'ai vérifié maintes fois les volumes vrais des ballons jaugés avec lesquels j'ai opéré. J'ai constaté que pour réussir le dosage indirect des sulfates par la méthode benzidinique, il faut opérer avec des instruments parfaitement jaugés. Pour le dosage direct, au contraire, il n'y a que la burette à titrer qui doit être soigneusement graduée.

C'est la supériorité du dosage direct.

Si nous représentons l'erreur précisée ci-dessus, en poids, nous pouvons dire que pour une quantité de 0,49 gr. d'acide sulfurique l'erreur au maximum devient 0,0049.

« Il est logique d'admettre que, dans les meilleures condi-
« tions, l'analyste n'est pas en mesure d'obtenir des résul-
« tats aussi proches de la vérité que ceux qui ont été obtenus
« pour la détermination des poids atomiques servant de
« base aux calculs analytiques. Partant de là, il serait im-
« possible d'obtenir des résultats exacts à plus de 3 chiffres
« significatifs pour le dosage d'éléments tels que Sb dont
« le P. A. n'est connu qu'avec quatre chiffres significatifs
« exacts (2) ».

Nous sommes très près de cette condition.

Après avoir établi les conditions dans lesquelles doit s'effectuer le dosage des sulfates par la méthode benzidinique,

---

(1) Auger. *Principes de l'analyse chimique*, Colin éd. Paris, 1921, p. 193.
(2) *Id.* p. 198.

j'ai voulu appliquer cette méthode à quelques cas particuliers d'analyses spéciales.

Eaux minérales

A côté des sulfates, des chlorures et des autres sels, les eaux minérales renferment très souvent des bicarbonates et des carbonates.

Ces derniers sont susceptibles de donner, avec le dichlorhydrate de benzidine, de la benzidine basique. On est obligé alors de chasser le gaz carbonique des eaux avant d'exécuter le dosage des sulfates.

Dans ce but on fait bouillir l'eau minérale en acidifiant avec l'acide chlorhydrique en présence de phtaléine de phénol jusqu'à neutralisation.

On filtre à chaud, on mélange l'eau avec un volume égal du réactif benzidinique ou plus, suivant le cas.

Après un repos de 5 minutes, on filtre, on lave le filtre avec de l'alcool-éther jusqu'à élimination du dichlorhydrate de benzidine. Le filtrat sert pour le dosage indirect. Le filtre avec le sulfate sert pour le dosage direct.

Dans le cas des eaux sulfatées calciques (Vittel, Contrexéville, etc...), il est à craindre que le sulfate de calcium ne précipite pendant l'ébullition. Si le fait se produit, on ajoute aussitôt une quantité d'eau distillée susceptible de redissoudre le sulfate précipité, puis on filtre et on achève comme précédemment.

J'ai opéré avec 250 cm^3 d'eau minérale pour chaque essai,

Les résultats sont résumés ci-dessous pour 1 litre d'eau. en poids d'$H^2 SO^4$.

Erreur %	Dosage indirect	Dosage barytique	Dosage direct	Erreur %
—	—	—	—	—
	Vichy Grande Grille			
	La teneur en H^2SO^4 d'après Jadin et Astruc, p. 329, pour 1 litre = 0,1933.			
0,6	0,1933	0,1920	0,1938	0,9
	Contrexéville (Source du Pavillon)			
	La teneur en H^2SO^4 d'après Jadin et Astruc, p. 310, pour 1 litre = 1,3204.			
0,6	1,3160	1,3250	1,3171	0,6
	Châtelguyon (source Gubler)			
	La teneur en H^2SO^4 d'après Jadin et Astruc, p. 333. pour 1 litre = 0,3596.			
0,9	0,3599	0,3568	0,3600	1,0
	Vittel (Grande Source)			
	La teneur en H^2SO^4 d'après Jadin et Astruc, p. 309, pour 1 litre = 0,6306.			
0,2	0,4982	0,4973	0,4967	0,1
	L'eau de source			
	(Lycée Poincaré à Nancy)			
		0,01741	0,0152	1,2

Le dosage à la benzidine fournit les chiffres où l'erreur commise ne dépasse pas aussi un pour cent du corps pesé.

Le cas de l'eau de source est tout à fait particulier. La teneur en $H^2 SO^4$ est tellement petite que le dosage pondéral barytique ne peut être exécuté directement sur l'eau.

C'est la supériorité de la méthode benzidinique d'être

susceptible de donner des résultats tout à fait satisfaisants là où la méthode pondérale barytique échoue.

Le dosage pondéral barytique des eaux énumérées ci-dessus a été effectué en évaporant 1 litre d'eau suivant les indications de Jadin et Astruc (1) et de Traedwell (2).

La teneur en $H^2 SO^4$ de l'eau de source a été établie en évaporant 2 litres d'eau.

L'urine

Le soufre qu'on rencontre dans l'urine se trouve sous forme de sulfates, d'éthers sulfatés (phénolsulfates) et de soufre organique.

Les deux dernières formes du soufre urinaire peuvent être ramenées à l'état des sulfates ou d'acide sulfurique soit par l'hydrolyse de phénolsulfates par l'acide chlorhydrique, soit par oxydation de soufre organique.

Gauvin et Skarzynski ont essayé, les premiers, le dosage du soufre urinaire par la méthode benzidinique. Ils ont, dans ce but, établi les méthodes de transformation du soufre urinaire, en vue de comparer les résultats obtenus par la méthode benzidinique à ceux qui résultent de l'emploi de méthode pondérale ($Ba Cl^2$). J'accepte avec eux le procédé Folin pour le dosage du soufre total.

Pour le dosage du soufre oxydé total, je suis la méthode par hydrolyse des phénol-sulfates d'après Denigès (3), la même qui a été employée par Gauvin et Skarzynski (4).

---

(1) Jadin et Astruc. *Précis d'hydrologie*, 2e éd., Maloine, Paris, 1920, p. 230.
(2) Traedwell. *La chimie analytique*, t. 2, éd. Raspopof, Odessa, traduction russe, 1906, p. 333.
(3) Denigès. *Précis de chimie analytique*, 5e éd., Maloine, Paris, 1920, p. 1040.
(4) Gauvin et Skarżynski. *Bull. de Soc. de chimie de Paris*, 1913, t. 1, p. 1121

Le dosage du soufre des phénol-sulfates a été mis au point par le procédé barytique pondéral d'après Denigès (1).

Avant de commencer le dosage à la benzidine, il fallait s'assurer que les autres sels, contenus dans l'urine avec les sulfates, ne précipitaient pas par le réactif benzidinique.

Il me fallait établir aussi les conditions nécessaires pour empêcher totalement cette précipitation inopportune.

Gauvin et Skarzynski disent :

« Les oxalates, phosphates, carbonates et urates de ben-
« zidine sont peu solubles dans l'eau distillée, mais se solu-
« bilisent facilement en présence d'une très petite quantité
« d'HCl ».

Il me fallait donc préciser quelle concentration d'HCl représente cette très petite quantité.

Dans ce but, j'ai préparé une solution synthétique des sels, dans les proportions voisines de celles de l'urine normale, sauf le sulfate.

Cette solution est composée comme suit :

Urée	20 gr.
Acide urique	0,6 »
Chlor. de sodium	8,3 »
Phosphate d'ammonium	5,0 »
Eau q. s. pour	1000 cm^3

Les quantités mesurées de cette solution sont acidifiées par les quantités croissantes d'HCl N/1. Les liquides ainsi préparés sont traités par le réactif benzidinique à raison de 25, 50 et 75 % du volume.

En opérant ainsi, je suis arrivé à constater que dans la solution chlorhydrique au N/10 le réactif benzidinique ne

(1) Denigès. *Précis de chimie analytique*, 5e éd., Maloine, Paris, 1920, p. 1040.

précipite pas les sels contenus dans la solution synthétique de l'urine.

Tous ces sels restent dissous.

L'acidification moins forte produit la précipitation, en présence du réactif benzidinique, pour ces trois concentrations.

Un autre fait se produit pour l'urine. Son acidité propre n'étant pas constante peut amener une acidité trop forte ou, trop faible.

Pour un dosage rapide, il n'est pas commode d'effectuer l'évaluation de l'acidité réelle dans l'urine, qui est compliquée et pourrait avoir une importance capitale pour le dosage indirect de la benzidine.

Pour le dosage direct il suffira d'une neutralisation approchée, celle par la phtaléine de phénol.

Comme nous l'avons démontré, l'acidification de l'urine à 0,1 N, avant d'exécuter le dosage à la benzidine, suffit pour empêcher la précipitation spontanée des autres sels contenus dans l'urine.

Néanmoins, en opérant sur l'urine acidifiée à 0,1 N, j'ai obtenu une proportion d'acide sulfurique plus élevée que celle qui y est réellement contenue.

Le phénomène peut être expliqué par le changement de l'acidité du milieu après la précipitation des sulfates dans l'urine, car celle-ci diminue à cause de la formation des chlorures dans la réaction. En effet, une acidité plus faible a pour effet de provoquer une précipitation partielle des phosphates, oxalates, etc...

En acidifiant au contraire l'urine par HCl de manière que l'acidité finale du liquide sur lequel le dosage est opéré soit égale à environ 0,2 N (acidité du réactif benzidinique

non comprise) j'ai obtenu, pour les sulfates, sulfo-conjugués et le soufre total, des chiffres très satisfaisants.

Je précise ici le mode opératoire des dosages du soufre urinaire.

Dosage du soufre des sulfates seuls

Les sulfates seuls précipitent à l'état de sulfates de benzidine en solution chlorhydrique 0,2 N. Je me suis assuré que les sulfo-éthers ne précipitaient pas.

Technique : 20 cm^3 d'urine neutralisée à la phtaléine sont additionnés de 20 cm^3 d'HCl N/1 (ou de 2 cm^3 d'HCl concentré), on complète à 100 cm^3 avec le réactif benzidinique.

Après un repos de 5 minutes on filtre le mélange.

Le sulfate benzidinique du filtre est lavé par le mélange alcool 90°-éther à parties égales. Le lavage s'effectue jusqu'à l'élimination complète d'HCl (essai à Ag AzO^3).

Le filtre égoutté avec son contenu est introduit dans un vase de 100 cm^3, additionné ensuite de 50 cm^3 d'eau distillée et le tout est porté à l'ébullition, en ayant soin de remuer le vase pour disperser le sulfate uniformément dans le liquide.

On titre à chaud par une solution de soude N/10 en présence de 5 gouttes de phénolphtaléine jusqu'à coloration rose.

Le nombre de cm^3 de soude N/10 employée multiplié par 0,0049 donne la teneur en $H^2\ SO^4$ contenu dans 20 cm^3 de l'urine.

Dosage du soufre oxydé total

Les sulfates et les sulfo-éthers :

Nous acceptons avec L. Cordier que : « La température « d'ébullition, maintenue un quart d'heure, est largement « suffisante pour l'hydrolyse complète des sulfo-conjugués « urinaires ».

Technique : Porter à l'ébullition pendant un quart d'heure 20 cm³ d'urine filtrée, étendue d'un volume égal d'eau, avec 4 cm³ d'HCl pur concentré dans une fiole conique de 125 cm³.

Laisser refroidir, neutraliser par la soude. Ajoutez 2 cm³ d'HCl concentré et compléter à 100 cm³ par le réactif benzidinique.

Après un repos de 5 minutes achever comme précédemment.

Dosage du soufre total

Pour oxyder le soufre organique on applique le procédé de Folin :

On emploie :

Urine	20 cm³
Eau distillée	20 cm³
Chlorate de potassium	0, 2 gr.
HCl conc. pur	2 cm³

On porte à l'ébullition pendant 20 minutes puis on détruit l'excès de chlorate de potassium en ajoutant *la quantité*

suffisante de sucre à 10 % tout en continuant l'ébullition.

Gauvin et Skarzynski disent :

« La benzidine étant le réactif par excellence des oxy-
« dants avec lesquels elle donne des colorations très fortes
« et très variées, il importe avant d'ajouter du chlorhy-
« drate de benzidine de détruire tout excès du corps oxy-
« dant ».

Je suis du même avis : pour que le sulfate benzidinique se précipite régulièrement, il faut que la destruction du corps oxydant soit complète, autrement on risque d'obtenir un précipité trop abondant et coloré.

Dans la méthode de Folin, la quantité du sucre à ajouter est fixée à 1 cm^3; cette quantité n'est pas toujours suffisante.

Pour fixer le moment où la destruction de l'oxydant est complète, j'emploie le procédé suivant :

Sur une plaque de faïence, je dépose, à l'aide d'une baguette de verre, des gouttes du réactif benzidinique.

La solution du sucre à 10 % est ajoutée graduellement jusqu'à ce qu'en touchant une goutte du réactif avec une baguette de verre imprégnée du liquide bouilli, on ne perçoive pas de coloration verte ou jaune.

Ce moment arrivé, on cesse le chauffage, on refroidit le liquide, on le neutralise.

On ajoute 4 cm^3 d'HCl concentré et on complète à 200 cm^3 par le réactif benzidinique.

On achève comme précédemment.

Voici quelques chiffres tirés des dosages en question. $H^2\,SO^4$ exprimé en poids et ramené à un litre d'urine.

Dosage barytique	Dosage benzidin.	Erreur %
	Sulfates seuls	
2,305	2,284	0,9
2,107	2,095	0,5
	Soufre oxydé total	
2,357	2,330	1,1
2,540	2,553	0,5
	Soufre total	
2,685	2,656	1,0
2,479	2,462	0,7

Les résultats sont donc assez satisfaisants. Une erreur plus élevée que pour les dosages habituels peut être expliquée par l'action dissolvante plus grande du milieu chlorhydrique à 0,2 N.

Les avantages de la méthode décrite sur celle de Gauvin et Skarzynski consistent : dans une précision plus grande, puisque l'erreur maxima est d'1,1, tandis que par la méthode des auteurs précités, elle atteint jusqu'à 2,3 %.

Il faut noter. de plus, que notre méthode se recommande par sa simplicité puisqu'elle ne nécessite pas, comme celle de Gauvin et Skarzynski, une pompe aspirante, un filtre de diamètre connu, de la pâte de papier, etc..., etc...

A l'inverse de la méthode des auteurs précédents notre procédé est basé sur des observations et des déductions rigoureuses.

Dosage des sulfates dans le vin

Une réaction uniforme entre le sulfate et le dichlorhydrate de benzidine peut s'effectuer seulement en milieu aqueux.

Le vin, qui renferme des quantités variablesd'alcool, ne peut pas servir au dosage des sulfates directement.

Dans ce but, on distille les deux tiers du volume du vin employé, on neutralise le résidu de la distillation par la soude, on filtre et on complète avec l'eau au volume initial.

J'ai constaté qu'à cause de la présence dans les vins de tartrates, de phosphates, etc..., on est obligé d'acidifier le vin, neutralisé précédemment, par HCl, de manière que tout le volume final des réactifs soit au titre acide dixième normale (l'acidité du réactif benzidinique non compris). Cette acidification sert pour empêcher ces sels de se précipiter.

Technique : 50 cm³ du vin désalcoolisé et neutralisé sont additionnés d'un cm³ d'HCl concentré, on ajoute 50 cm³ du réactif benzidinique.

Après 10 minutes de repos, on filtre, on lave le filtre à l'alcool 90°-éther et on achève le dosage comme d'habitude.

L'influence du milieu acide se fait sentir très fortement dans le dosage des sulfates, dans le vin, par la méthode benzidinique.

Une même quantité de vin (50 cm³) m'avait fourni :

Le milieu chlorhydrique au titre	Le sulfate trouvé en cm³ de la sol. N/10
0,05 N	2,72
0,1 N	4,23
0,2 N	3,77
0,4 N	1,79

pour une quantité de 4,24 cm³ d'$H^2 SO^4$ N/10 fixée par le dosage barytique pondéral.

Ci-dessous quelques chiffres tirés des dosages en question. $H^2 SO^4$ exprimé en poids et ramené à un litre de vin :

Dosaeg barytique	Dosagé benzidinique	Erreur %
—	—	—
0,4164	0,4145	0,4
0,5338	0,5202	1,2
0,2664	0,2694	1,1

Le lait

J'ai voulu appliquer la méthode au dosage des sulfates dans le lait.

Les échantillons avec lesquels j'ai opéré ne renfermaient pas de sulfates, ils ne pouvaient pas être décelés ni par $BaCl^2$, ni par la benzidine.

CONCLUSIONS

1° J'ai indiqué un procédé de dosage des sulfates par voie indirecte, au moyen de dichlorhydrate de benzidine, de beaucoup préférable à celui indiqué par Müller et Dürkes (1).

2° J'ai décrit un procédé direct de dosage des sulfates par le même réactif supérieur à celui de Rachig (2), qui est cependant regardé par plusieurs chimistes comme susceptible d'applications nombreuses (3).

3° Les deux procédés sont basés :

a) Sur la détermination de la solubilité du sulfate benzidinique dans divers dissolvants;

b) Sur la très faible solubilité du sulfate de benzidine dans le réactif benzidinique;

c) Sur l'insolubilité parfaite du même sulfate dans l'alcool 90°-éther.

4° Cette méthode s'applique au dosage des sulfates dans les solutions très étendues (sulfates de chaux, de strontium, etc...), comme au titrage des mélanges d'acide sulfurique et de sulfates.

---

(1) *Zeitschrift. für anal. chemie*, 1903, t. 43, p. 477.
(2) Traedwell. *La chimie analtytique*, traduct. russe, éd. Raspopof, Odessa, 1906, p. 519.
(3) *Bull. de Soc. de Chimie de Paris*, 1913, t. 1, p. 1121.

5° Elle s'applique au titrage des sulfates dans les eaux minérales et dans les eaux potables.

6° J'ai pu l'adapter au dosage du soufre sous toutes ses formes dans l'urine et lui donner une rigueur supérieure à celle du procédé de Gauvin et Skarzynski.

7° Elle s'applique au titrage des sulfates dans le vin.

8° Il est à noter que le titrage des sulfates au moyen du dichlorhydrate de benzidine par dosage direct est toujours applicable, tandis qu'il n'en est pas de même pour le procédé indirect.

Vu et bon à imprimer :

Nancy, le 8 août 1293

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

L. BRUNTZ.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 8 août 1923.

Le Recteur de l'Académie,

CH. ADAM,

Membre de l'Institut.

ERRATA

Page 15. — Omis note (6), *lire* même note que (5).

— 17. — Au lieu de : SO^4 M^{12}, *lire* : SO^4 M^2.

— 23. — Au lieu de (note) : *Ber. de Berlin*, lire : *Ber. der deutsch. chem. Ges.*

— 33 (tableau), têtes des colonnes 2 et 3. — Au lieu de : *en poids*, lire : *en* cm^3 *de la sol. N/10.* et inversement.

— 50. — Au lieu de : ion SO^3, *lire* : ion SO^4.

— 58. — Au lieu de : *Ca* SO^4, lire : *Cu* SO^4.

— 64. — Au lieu de : de la benzidine, *lire* : à la benzidine.

— 71. — Au lieu de note (3), *lire* note (2) et inversement.